

112. Alfred Kirpal und Walter Böhm: Über 2-Nitro-pyridin. (Vorläufige Mitteilung).

(Eingegangen am 2. Februar 1931.)

Die Darstellung des 2-Nitro-pyridins durch H. J. den Hertog jr. und J. Overhoff¹⁾ aus Pyridin mit Kaliumnitrat und Schwefelsäure, nach der Methode von Friedl²⁾, veranlaßt uns zu einer kurzen, vorläufigen Mitteilung einer Beobachtung, die kürzlich im hiesigen Laboratorium gemacht worden ist.

Kirpal und Reiter³⁾ haben im Einverständnis mit Prof. Tschitschibabin Versuche unternommen, das Oxydations-Schema von 2-Amino-pyridin festzustellen. Von allen damals angewandten Oxydationsmitteln gab nur das Natriumhypochlorit einen glatten Reaktionsverlauf unter Bildung von 2,2'-Azo-pyridin. Wir haben die Versuche fortgesetzt und konnten durch Anwendung von Ammoniumsulfat, Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure 2-Amino-pyridin zu 2-Nitro-pyridin oxydieren. Wir sind damit beschäftigt, die Methode weiter auszuarbeiten und auf andere, schwer oxydable Amine zu übertragen.

4 g 2-Amino-pyridin und 50 g Ammoniumsulfat wurden unter schwachem Erwärmen in 50 g Perhydrol gelöst und zu der Lösung vorsichtig unter Kühlung 35 g konz. Schwefelsäure hinzugefügt. Nach 48-stdg. Stehen bei Zimmer-Temperatur wurde die Lösung unter Kühlung alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Der Rückstand des Extraktes bestand aus lichtgelb gefärbten Krystallen, die durch wiederholtes Umkrystallisieren nahezu farblos erhalten werden konnten. 2-Nitro-pyridin ist in den meisten organischen Solvenzien leicht löslich; aus Alkohol und Wasser werden zentimeterlange, säulenförmige Krystalle erhalten; es ist mit Wasserdämpfen flüchtig, schmilzt bei 71° und siedet bei 256° (unkorr.). Ausbeute 30% d. Th.

0.1078 g Sbst.: 22.4 ccm N (20°, 723 mm). — $C_5H_4O_2N_2$. Ber. N 22.58. Gef. N 22.48.
Prag, Deutsche Universität.

113. Julius Schmidt und Walter Maier: Über licht-empfindliche Diazoverbindungen, I. Mitteil.: Diazo-naphthol-sulfonsäure-(1.2.4).

(Eingegangen am 30. Januar 1931.)

Seit einigen Jahren haben die Diazoverbindungen große Bedeutung für die Herstellung von Licht-Pauspapieren erlangt¹⁾. Die Verwendung von Diazoverbindungen zu diesem Zwecke beruht einerseits auf deren Leichtigkeit, mit Azokomponenten beständige Azofarbstoffe zu bilden, andererseits auf der Möglichkeit, die Diazogruppe durch Licht zu zerstören, so daß an den belichteten Stellen beim nachfolgenden Entwickeln eine Farbstoffbildung nicht mehr eintreten kann.

Zuerst hat die Firma Kalle & Co., fußend auf den Arbeiten von Kögel, im Jahre 1923 ein gut brauchbares, derartiges Licht-Pauspapier in den Handel

¹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bays 49, 552 [1930].

²⁾ B. 45, 428 [1912]; Monatsh. Chem. 34, 759 [1913].

³⁾ B. 60, 664 [1927].

¹⁾ Man vergl. J. M. Eders, Handbuch der Photographie, 4. Aufl., IV, 2. S. 469. — O. Ruff u. V. Stein, B. 34, 1668 [1901].

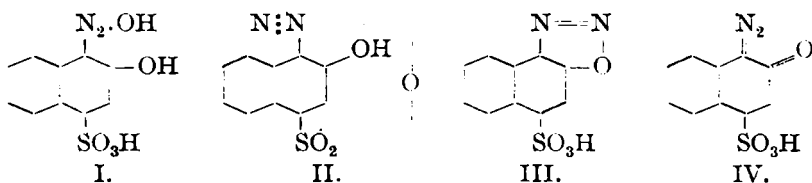
gebracht. Hier werden an Stelle der meist recht unbeständigen Diazoverbindungen haltbare Diazo-anhydride²⁾ verwendet, insbesondere die diazotierte Amino-naphthol-sulfonsäure-1.2.4. Da diese Diazoverbindung in saurem Medium mit Azokomponenten nicht kuppelt, so werden die Papiere in einem Zuge mit einer weinsäuren Lösung der Diazoverbindung nebst einer Azokomponente, beispielsweise Resorcin, bestrichen. Die alkalische Entwicklung der auskopierten Papiere läßt dann das Bild entstehen. Verwendet man für die Entwicklung solcher Papiere gasförmiges Ammoniak, so vermeidet man eine Naßentwicklung. Der lästige Trocknungsprozeß fällt weg. Außerdem behalten die trocken behandelten Papiere Maßgleichheit mit dem Original, während die naß behandelten Papiere schrumpfen. In einer Reihe von Zusatz-Patenten wurde das Prinzip des Verfahrens noch weiter ausgebaut.

Ebenfalls zur Herstellung von Licht-Pauspapieren ließ sich in neuester Zeit die holländische Firma van der Grinten die tertiären *p*-Diazophenylalkylamine patentieren³⁾. Diese Stoffe liefern — mit Phloroglucin als Azokomponente — tiefschwarze Bilder.

Obwohl Diazoverbindungen geraume Zeit in der Licht-Pauserei Verwendung finden, fehlt in der wissenschaftlichen Literatur eine eingehende Behandlung des gesamten Gebietes. Was die Diazo-naphthol-sulfonsäure-1.2.4 betrifft, so herrscht schon über deren Konstitution Unklarheit; ja die von verschiedenen Seiten erschienenen Mitteilungen widersprechen sich. Ferner vermißt man über den chemischen Reaktionsverlauf beim Ausbleichen der Diazoverbindungen einheitliche Angaben, und insbesondere bei der am meisten verwendeten Diazo-naphthol-sulfonsäure-1.2.4 stehen sich die von verschiedenen Seiten ausgesprochenen Erklärungen gegenüber. Durch die vorliegende Untersuchung soll in diesen Punkten Klarheit geschaffen werden.

Konstitution der Diazo-naphthol-sulfonsäure-1.2.4.

Für die diazotierte Amino-naphthol-sulfonsäure-1.2.4 kommt rein theoretisch zunächst die sonst übliche Diazoformel I in Betracht (Hydrat-Formel); dann eine Reihe von Formeln II, III und IV, die unter Wasser-Abspaltung aus der Hydrat-Form abzuleiten sind (Anhydrid-Formeln).



In verschiedenen Veröffentlichungen finden sich nun Angaben, die nicht nur in der Wahl der verschiedenen Anhydrid-Formeln auseinandergehen, sondern auch für die Hydrat-Form der Säure sprechen.

²⁾ Kalle & Co., Akt.-Ges., Dtsch. Reichs-Pat. 376385 [1917], 386433 [1921], 422972 [1924].

³⁾ van der Grinten, Engl. Pat. 294972 [1928].

Battegay und J. Schmidt⁴⁾ haben das Cu-Salz der Diazonaphthol-sulfonsäure-1.2.4 hergestellt und analysiert⁵⁾. Sie nehmen die Hydrat-Form I an, in dem sie schreiben: $(C_{10}H_7O_5N_2S)_2Cu + 6$ Mole Krystallwasser. Und mit der Angabe, daß in diesem Salz sich die freie SO_3H -Gruppe befinde, das Cu aber komplex gebunden sei, bekräftigen sie ihre Ansicht.

Die Betain-Formel II, gemäß welcher die basische Diazoniumgruppe mit dem Sulfonsäurerest unter Bindung eines inneren, betain-förmigen Diazoniumsalzes reagiert hat, kann, wie aus unseren Untersuchungen hervorgeht, und worauf auch schon Battégay und Schmidt hingewiesen haben, nicht in Betracht kommen. Einerseits konnten wir nämlich in der 2.6-Dibrom-diazobenzol-4-sulfonsäure eine Diazoverbindung darstellen, bei welcher eine Anhydrid-Bildung nach Formel II tatsächlich eingetreten war. Von dieser Diazoverbindung ließ sich zeigen, daß sie in deutlichem Gegensatz zu der Diazo-naphthol-sulfonsäure-1.2.4 stand. Sie reagierte neutral und bildete mit Metallen keine sulfonsauren Salze; nicht einmal mit den Erdalkalimetallen. Andererseits konnten wir von der ausgeprägt sauer reagierenden Diazo-naphthol-sulfonsäure-1.2.4 eine ganze Reihe neutral reagierender Metallsalze herstellen und analysieren, bei denen das Metall sicher für das Wasserstoffatom des Sulfonsäure-Restes eingetreten war. Der Sulfonsäure-Rest mußte also in dieser Verbindung frei vorliegen.

Die Furodiazol-Formel III wurde von Kögel⁶⁾ vertreten. Im Zusammenhang mit sonstigen Diazoverbindungen sprachen sich andere Forscher für die Chinon-diazid-Formel IV aus⁷⁾.

Uns kam es nun vor allem darauf an, endgültig zu entscheiden, in welcher der beiden Grundformen, Hydrat- oder Anhydrid-Form, die diazotierte Amino-naphthol-sulfonsäure-1.2.4 in festem Zustande vorliege. Zu dieser Entscheidung haben wir nicht nur die Diazosäure selbst analysiert (vergl. die auf S. 778 folgende II. Mitteil.), sondern auch eine Anzahl von Metallsalzen derselben hergestellt und der Analyse unterworfen; immer mit demselben Resultat, daß nämlich die Diazosäure in Anhydrid-Form vorliegt.

Die Zusammensetzung der einzelnen Salze fanden wir, wie aus der nachfolgenden Tabelle ersichtlich. Einige Salze, wie das Na-, K- oder Ca-Salz, waren in luft-trocknem Zustande vollkommen wasser-frei. Die Salze mit den Schwermetallen dagegen enthielten, wenn sie an der Luft getrocknet wurden, Krystallwasser, das eindeutig als solches erkannt werden konnte.

Bei diesen Untersuchungen kamen wir in Widerspruch mit der Angabe von Battégay und Schmidt⁸⁾, daß die Diazo-säure im Cu-Salze in der Hydrat-Form vorliege. Wir haben durch Analysen festgestellt, daß dem Cu-Salze in Übereinstimmung mit allen anderen Salzen, die Anhydrid-Form der Säure zugrunde liegt. Auch die Angaben von Battégay und Schmidt, daß in dem Cu-Salze die SO_3H -Gruppe in freiem Zustand vorliege, während das Cu komplex gebunden sei, erwiesen sich als unzutreffend.

⁴⁾ Dieser Hr. J. Schmidt ist nicht identisch mit dem einen von uns; auch steht er in keinerlei Beziehung zu ihm.

⁵⁾ Battégay u. J. Schmidt, Bull. Soc. chim. France [4] 41, 205 [1927].

⁶⁾ Kögel, Biochem. Ztschr. 89, 208 [1918].

⁷⁾ A. Hantzsch und Reddelien, Die Diazoverbindungen. Verlag Springer. 2. Aufl. [1921], S. 60 u. 106.

⁸⁾ Battégay u. Schmidt, loc. cit.

Übersicht über die Mole Krystallwasser der Salze der Diazo-naphthol-sulfonsäure-1.2.4.

Das Salz enthält auf auf 1 Mol. Säure	Das Salz enthält Mole Krystallwasser		
	getrocknet an der Luft	bei gewöhnl. Temp. über H ₂ SO ₄	bei 60° über P ₂ O ₅
1 Na	0	(0)	(0)
1 K	0	(0)	(0)
1/2 Ca	0	0	(0)
1/2 Ba	1 1/2	1 1/2	1
1 Ag	1	0	(0)
1/2 Zn	(3)	3	0
1/2 Cd	(3)	3	1
1/2 Cu	3	— ⁹⁾	— ¹⁰⁾
1/2 Fe	3	—	0
1/2 Mn	3	—	—
1/2 UO ₂	1 1/2	—	—

Wo die Zahlen in Klammern stehen, sind keine Analysen gemacht worden.

Um aber ganz sicher zu sein, daß hier keine Komplexsalze vorliegen, haben wir auch wahre Komplexsalze solcher Diazoverbindungen herzustellen versucht, die keinen sauren Rest enthielten, bei denen also eine echte Salzbildung von vornherein ausgeschlossen war. Solche Salze erhielten wir dann auch, insbesondere aus den *N*-substituierten Phenylamin-*p*-diazoniumchloriden, beim Kombinieren mit ZnCl₂, CdCl₂, HgCl₂, FeCl₃. Diese Salze zeigten eindeutig Komplex-Natur und unterschieden sich wesentlich von den echten Metallsalzen der Diazo-naphthol-sulfonsäure-1.2.4.

Ausbleich-Prozeß.

Über den Zerfall der Diazoverbindungen im Lichte ist in der Literatur nur wenig Positives bekannt geworden. Ruff und Stein¹¹⁾ begnügen sich mit dem Hinweis auf die zwar naheliegende, aber durchaus unbewiesene Behauptung Andresens¹²⁾, daß bei der Einwirkung des Lichtes die Diazogruppe durch eine phenolische OH-Gruppe ersetzt werde. In einer Reihe anderer Arbeiten wurde dagegen der Ausbleich-Prozeß als ein komplizierter Reaktions-Mechanismus betrachtet. So schreibt Kögel¹³⁾, daß die Ausbleichprodukte, speziell diejenigen der diazotierten Aminonaphthol-sulfonsäure-1.2.4, keineswegs rein seien. Insbesondere weist er auf Oxazine hin, deren Entstehen beim Ausbleichen in Frage käme. Auch Schoen¹⁴⁾ berichtet davon, daß aus gewissen, ähnlich gebauten Diazoverbindungen beim Belichten Oxazine entstehen sollen. Orton, Coates und Burdett¹⁵⁾ konnten zwar einwandfrei feststellen, daß gewisse brom-substituierte Diazobenzole beim Belichten in guter Ausbeute, und unter N-Ent-

⁹⁾ Wurde das Cu-Salz im Vakuum bei Zimmer-Temperatur über P₂O₅ getrocknet, so enthielt es 1 Mol. Wasser auf 1/2 Cu.

¹⁰⁾ Wurde das Cu-Salz über P₂O₅ bei 75° getrocknet, so hatte es alles Wasser abgegeben.

¹¹⁾ O. Ruff u. V. Stein, B. 34, 1663 [1901].

¹²⁾ Andresen, Photogr. Korrespondenz [1895], 286. Dtsch. Reichs-Pat. 82239.

¹³⁾ P. R. Kögel, Biochem. Ztschr. 89, 208 [1918].

¹⁴⁾ Schoen, Dtsch. Reichs-Pat. 111416.

¹⁵⁾ K. J. P. Orton, J. E. Coates u. F. Burdett, Journ. chem. Soc. London 91,

wicklung, die entsprechenden Phenole lieferten; aber auch sie hatten keine einheitlichen Produkte gewinnen können, ebensowenig wie Seyewetz und Mounier¹⁶⁾, die sich in letzter Zeit mit diesem Gegenstand befaßten.

Ausgehend von der Annahme, daß das Lichtquant beim Auftreffen auf eine Diazogruppe diese in ganz bestimmter, stets gleichbleibender Weise verändere, kamen wir zu der Auffassung, daß als primäres Reaktionsprodukt ein einheitlicher Stoff entstehen müsse, und daß alle übrigen beim Ausbleichen entstandenen Stoffe in sekundärer Reaktion entweder 1. durch Veränderung des Diazokörpers in Lösung, unbeeinflusst von der Licht-Reaktion, 2. durch sekundäre Veränderung des primär entstandenen Ausbleichproduktes, 3. durch Reaktion des Ausbleichproduktes mit noch vorhandenem Diazokörper, im Verlaufe des Ausbleichens gebildet worden seien.

Fall 1 hat die Komplikationen in den Arbeiten von Orton hervorgerufen. Fall 3, der besonders naheliegend war, weil als Ausbleichprodukte Phenole zu erwarten waren, welche mit noch vorhandenen Diazo-Molekülen zu Azofarbstoff zusammentreten konnten, hat wohl bei den meisten Untersuchungen die Verunreinigung der Ausbleichprodukte verursacht. Seyewetz und Mounier haben auf diese Möglichkeit zwar hingewiesen, hatten aber keine Methode angegeben, um eine solche Reaktion während des Ausbleichens zu unterbinden. Sie hatten, wie auch schon Orton, den entwickelten Stickstoff als Maß für das Verschwinden der Diazo-Moleküle aus der Lösung herangezogen. Sie konnten aber unter den dort herrschenden Verhältnissen keine einwandfreien Resultate erhalten, denn ein Teil der Diazo-Moleküle wurde für die Azofarbstoff-Bildung verbraucht. Seyewetz und Mounier hatten tatsächlich auch festgestellt, daß die Licht-Reaktionen immer schon dann zum Stillstand kamen, wenn ca. 90% der theoretisch berechneten Stickstoff-Menge aufgetreten waren.

Um die Licht-Reaktion studieren zu können, haben wir die Ausbleich-Lösungen von vornherein so angesetzt, daß die störende Azofarbstoff-Bildung in der auszubleichenden Lösung nicht stattfinden konnte, d. h. wir haben die Lösungen angesäuert. Solche sauren Diazolösungen haben wir dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt und einerseits durch Messen des entwickelten Stickstoffs, andererseits durch Analyse des Ausbleichproduktes festgestellt, daß der Ausbleichprozeß quantitativ nach folgendem Schema verlief: $\text{Ar.N}_2.\text{Cl} + \text{HOH} (\text{Licht}) = \text{Ar.OH} + \text{N}_2 + \text{HCl}$. Selbst der entwickelte Stickstoff entsprach quantitativ der berechneten Menge, so daß wir, umgekehrt, diese Reaktion dazu heranziehen konnten, Diazoverbindungen unbekannter Zusammensetzung durch Messen des im Lichte entwickelten Stickstoffs zu analysieren (vergl. hierzu die II. Mittel.).

Das Wesen des Ausbleichprozesses besteht also darin, daß unter Mitwirkung von Wasser — und soviel Wasser ist auch in den Licht-Pauspapieren immer vorhanden — die Diazogruppen durch phenolisches OH ersetzt werden, analog dem Verkochungsprozeß der Diazoverbindungen. Während aber beim Verkochen meistens viel Substanz verschmiert, liefert der Ausbleichprozeß, welcher bei Zimmer-Temperatur arbeitet, quantitative Ausbeuten.

¹⁶⁾ A. Seyewetz u. D. Mounier, *Compt. rend. Acad. Sciences* **186**, 953 [1928].

Beschreibung der Versuche.

Diazo-naphthol-sulfonsäure-1.2.4 und deren Salze.

Die Diazotierung der Amino-naphthol-sulfonsäure-1.2.4 gelingt wie folgt¹⁷⁾: 30 g der Säure werden in 200 ccm Wasser aufgeschlämmt, auf 5° abgekühlt und dann nacheinander mit der wäßrigen Lösung von 2.5 g Kupfervitriol und 9 g Natriumnitrit versetzt. Nachdem die Diazotierung beendet ist, wird von Verunreinigungen abfiltriert und aus dem orangefelben Filtrat die Diazo-säure mittels konz. HCl abgetrennt. Die gelblichen Nadelchen werden nach dem Abnutschen mit verd. HCl gewaschen, und an der Luft getrocknet. Ausbeute 30 g Diazo-säure. Zur weiteren Reinigung kann die Diazo-säure aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Hierbei ist aber vorsichtig zu verfahren, da die Säure bei längerem Behandeln mit siedendem Wasser unter Gasentwicklung zerstört wird.

Diazo-naphthol-sulfonsäure-1.2.4 liefert beim Zerreiben der Krystalle ein gelbliches Pulver, welches nicht explosiv ist. Bei Zimmer-Temperatur ist die Diazo-säure sowohl konz. Schwefelsäure als auch starken Alkalilaugen gegenüber beständig. Beide Reagenzien führen zur Salzbildung. Diese Salze werden jedoch mehr oder weniger leicht hydrolytisch gespalten.

Behandelt man die Diazo-säure mit konz. Schwefelsäure bei Zimmer-Temperatur, so löst sie sich mit grüner Farbe. Wird die grüne Lösung vorsichtig unter Kühlung in Wasser eingegossen, so fällt die unveränderte Diazo-säure als gelber Krystallbrei in der angewandten Menge wieder aus. Auch nach 8-tägigem Stehen einer solchen Lösung im verschlossenen Gefäß hatte die konz. Schwefelsäure keine Veränderung der Säure bewirkt. Das Auflösen mit grüner Farbe ist wohl auf die Bildung eines Salzes zurückzuführen, das beim Verdünnen der Lösung mit Wasser hydrolytisch gespalten wird, wobei dann die freie Diazo-säure ausfällt.

Gibt man zu einer bei Zimmer-Temperatur gesättigten wäßrigen Lösung der Diazo-säure unter Rühren und Kühlen 50-proz. Natron- oder Kalilauge, so entsteht, aber erst wenn ein bedeutender Überschuß an Lauge vorliegt, in reichlicher Ausbeute ein Niederschlag von prächtig goldgelb glänzenden Nadeln, die Na- bzw. K-Salze der unveränderten Diazo-säure darstellen.

Na-Salz der Diazo-naphthol-sulfonsäure-1.2.4. Der nach eben beschriebenem Verfahren aus 1 g Diazo-säure und 50-proz. Natronlauge erhaltene Niederschlag wurde mit Alkohol — nicht mit Wasser — und dann mit Äther gründlich gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute betrug 0.8 g trocknen Salzes.

0.1780, 0.2147 g (luft-trockne) Sbst.: 0.0463, 0.0554 g Na₂SO₄.
C₁₀H₆O₄N₂S.Na. Ber. Na 8.47. Gef. Na 8.42, 8.36.

Das Na-Salz wird in Berührung mit Wasser leicht gespalten.

Das K-Salz wurde ganz analog dem Na-Salz mit 50-proz. Kalilauge hergestellt und in luft-trockner Form analysiert:

0.1983, 0.2818 g Sbst.: 0.0597, 0.0852 g K₂SO₄.
C₁₀H₆O₄N₂S.K Ber. K 13.58. Gef. K 13.51, 13.57.

Zur Darstellung der übrigen Metallsalze der Diazo-naphthol-sulfonsäure wurde, sofern bei deren Beschreibung nichts Besonderes angegeben ist, die Diazo-säure jeweils in siedend heißem Wasser, unter Umschütteln rasch so gelöst, daß eine heiß gesättigte Lösung entstand; diese wurde mit der betr. Metallsalz-Lösung (jeweils bei Zimmer-Temperatur gesättigt) im Überschuß versetzt. Die Mischung wurde sofort unter 80° abgekühlt und dann vollends im Dunkeln erkalten gelassen. Hierbei schieden sich die Salze ab. Diese

¹⁷⁾ vergl. Dtsch. Reichs-Pat. 171024.

sind, auch bei höherer Temperatur, zum größten Teil noch bedeutend beständiger als die freie Diazo-säure und können, ohne sich zu verändern, lange Zeit aufbewahrt werden. Beim Erhitzen verglühen sie zumeist ganz allmählich und verpuffen nicht, wie die freie Diazo-säure.

Ca-Salz der Diazo-naphthol-sulfonsäure-1.2.4. Gewinnung mittels starker CaCl_2 -Lösung nach der eben angeführten Darstellungsweise. Das Salz schied sich sogleich nach Zugabe der CaCl_2 -Lösung in gelben Krystallschüppchen aus, welche nach dem Erkalten mit kaltem Wasser gewaschen und zur Analyse an der Luft getrocknet wurden.

0.3560, 0.2324 g Sbst.: 0.0898, 0.0589 g CaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \frac{1}{2} \text{Ca}$. Ber. Ca 7.43. Gef. Ca 7.43, 7.46.

Das Ca-Salz ist in Wasser schwer löslich und wird deshalb in nahezu 100-proz. Ausbeute erhalten. Im Gegensatz zu den im folgenden untersuchten Salzen krystallisiert es aus der wäßrigen Lösung ganz ohne Krystallwasser und entspricht hierin den Alkalisalzen der Diazo-säure.

Ba-Salz: Gewinnung nach der allgemeinen Methode. Es wurden kurze, orange-farbene Krystallsäulen erhalten. Zur Analyse wurde eine Probe des Salzes aus heißem Wasser umkrystallisiert und an der Luft getrocknet.

0.4560, 0.3430 g Sbst.: 0.1538, 0.1164 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \frac{1}{2} \text{Ba} + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 19.92. Gef. Ba 19.86, 19.96.

Das umkrystallisierte Produkt wurde bei 60° über P_2O_5 getrocknet und von neuem analysiert:

0.2442, 0.1836 g Sbst.: 0.0844, 0.0637 g BaSO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \frac{1}{2} \text{Ba} + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ba 20.45. Gef. Ba 20.34, 20.42.

Das an der Luft getrocknete Produkt enthielt also pro Atom Ba 3 Mol. Krystallwasser, von denen eines beim Trocknen über P_2O_5 bei 60° abgegeben wurde. Das Ba-Salz ist ein echtes Salz. Verd. Schwefelsäure erzeugt mit der Salzlösung sofort einen Niederschlag von BaSO_4 , und Alkalichromat fällt aus der neutralen Lösung sofort gelbes BaCrO_4 .

Ag-Salz: Gewinnung mittels AgNO_3 -Lösung nach der oben beschriebenen Methode. Das Silbersalz hatte sich in intensiv gelben Nadelchen abgeschieden. Die Krystalle wurden mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert. Zur Analyse wurde zunächst an der Luft getrocknet.

0.1414 g Sbst.: 0.0542 g AgCl .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{Ag} + 1\text{H}_2\text{O}$. Ber. Ag 28.78. Gef. Ag 28.85.

Die über Schwefelsäure im Vakuum bei Zimmer-Temperatur getrocknete Substanz lieferte folgende Analysen:

0.1833, 0.1535 g Sbst.: 0.0738, 0.0619 g AgCl .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \text{Ag}$. Ber. Ag 30.23. Gef. Ag 30.30, 30.35.

Das Silbersalz ist ein echtes Salz. Mit HCl in salpetersaurer Lösung entsteht sofort AgCl . NaOH fällt aus der neutralen Lösung braunes AgOH und H_2S aus der schwefel-sauren Lösung sofort braunes Silbersulfid.

Zn-Salz: Gewinnung mittels ZnCl_2 -Lösung nach der allgemeinen Methode. Das Zn-Salz schied sich in reichlicher Menge in Form gelber Krystallnadeln aus, welche aus heißem Wasser umkrystallisiert wurden. Zur Analyse wurde zunächst die über Schwefel-säure im Vakuum bei Zimmer-Temperatur getrocknete Substanz verwendet.

0.3008, 0.3664 g Sbst.: 0.0368, 0.0450 g ZnO .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \frac{1}{2} \text{Zn} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Zn 9.74. Gef. Zn 9.83, 9.87.

Die bei 60° über P_2O_5 im Vakuum bei Zimmer-Temperatur getrocknete Substanz gab folgende Analysen:

0.1811, 0.1875 g Sbst.: 0.0260, 0.0270 g ZnO .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \frac{1}{2} \text{Zn}$. Ber. Zn 11.60. Gef. Zn 11.53, 11.57.

Das im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Produkt enthielt also auf 1 Atom Zn 6 Mol. Krystallwasser, welche beim Trocknen über P_2O_5 bei 60° vollständig abgegeben werden.

Das Zn-Salz ist ein echtes Salz. In neutraler Lösung liefert es mit H_2S -Wasser sofort weißes ZnS.

Cd-Salz: Gewinnung mittels $CdSO_4$ -Lösung. Zur Analyse wurde zunächst im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.4263 g Sbst.: 0.1231 g $CdSO_4$.

$C_{10}H_5O_4N_2S \cdot \frac{1}{2}Cd + 3H_2O$. Ber. Cd 15.64. Gef. Cd 15.57.

Die bei 60° über P_2O_5 getrocknete Substanz gab folgende Analyse:

0.1948 g Sbst.: 0.0633 g $CdSO_4$.

$C_{10}H_5O_4N_2S \cdot \frac{1}{2}Cd + 1H_2O$. Ber. Cd 17.38. Gef. Cd 17.20.

Das über Schwefelsäure getrocknete Produkt enthielt also auf 1 Atom Cd 6 Mol. Krystallwasser wie das unter denselben Bedingungen getrocknete Zn-Salz. Im Unterschied zu diesem gab es aber beim Trocknen über P_2O_5 bei 60° sein Krystallwasser nicht ganz ab, sondern behielt pro Atom Cd 2 Mol. Wasser zurück. Das Cd-Salz ist, wie das Zn-Salz, ein echtes Salz. Aus saurer Lösung fällt H_2S sofort gelbes Sulfid. Die neutrale Lösung liefert mit NaOH sofort Hydroxyd.

Cu-Salz: Gewinnung mittels $CuSO_4$ -Lösung nach der oben angegebenen Methode, jedoch muß in diesem Falle besonders vorsichtig verfahren werden. Arbeitet man nämlich zu langsam, und läßt man insbesondere die Diazosäure mit dem heißen Wasser auch nur einige Sekunden zu lange in Berührung, so erhält man beim Mischen mit der Kupfersulfat-Lösung eine rotbraune Flüssigkeit, aus der erst sehr allmählich etwas Kupfersalz, oder überhaupt nichts mehr, auskrystallisiert. Arbeitet man dagegen rasch genug, so hat diese Mischung grüngelbe Farbe, und beim Erkalten im Dunkeln scheiden sich aus der Lösung in reichlicher Menge lange, gelbe Nadeln ab. Diese können mit kaltem Wasser gewaschen und aus heißem Wasser umkrystallisiert werden. Bei Einsatz von 3 g Diazosäure wurden nach dieser Methode 2.5 g der umkrystallisierten Substanz erhalten.

0.2108, 0.1780, 0.2738, 0.1642 g (luft-trockne) Sbst.: 0.0251, 0.0213, 0.0326, 0.0194 g CuO.

$C_{10}H_5O_4N_2S \cdot \frac{1}{2}Cu + 3H_2O$. Ber. Cu 9.49. Gef. Cu 9.51, 9.56, 9.51, 9.44.

Der Trocknungsprozeß gestaltete sich beim Cu-Salz schwieriger als bei den anderen Salzen. Einerseits waren verhältnismäßig hohe Temperaturen notwendig, um das Krystallwasser vollständig zu entfernen, andererseits mußte die empfindliche Substanz vor zu hoher Temperatur geschützt werden, denn es hatte sich gezeigt, daß schon bei 90° die Substanz unter Schwarzfärbung ganz allmählich zerstört wurde. Aber eine systematische Untersuchung hatte ergeben, daß das Cu-Salz beim Trocknen über P_2O_5 bei 75° von seinem Krystallwasser vollständig befreit werden konnte, ohne daß eine Zerstörung der organischen Substanz eingetreten wäre.

0.2180, 0.3537 g Sbst.: 0.0306, 0.0497 g CuO.

$C_{10}H_5O_4N_2S \cdot \frac{1}{2}Cu$. Ber. Cu 11.32 Gef. Cu 11.21, 11.23.

Beim Stehenlassen an der Luft zogen die erdbraun gefärbten, wasserfreien Krystalle rasch wieder Wasser an, unter Rückbildung des gelben, krystallwasserhaltigen Salzes. Die Analyse erwies, daß diese Wasser-Anziehung wieder zu demselben Salze mit 6 Mol. Krystallwasser geführt hatte, von dem ausgegangen wurde.

0.2655, 0.2239 g Sbst.: 0.0315, 0.0269 g CuO.

$C_{10}H_5O_4N_2S \cdot \frac{1}{2}Cu + 3H_2O$. Ber. Cu 9.49. Gef. Cu 9.48, 9.59.

Das Cu-Salz nimmt durchaus keine Sonderstellung unter den Metallsalzen der Diazo-säure ein und entspricht in seiner Zusammensetzung nicht den von Bategay und J. Schmidt (l. c.) gemachten Angaben, die besagen, daß in ihm die Diazo-säure in der Hydrat-Form vorliege. Auch in seinem sonstigen Verhalten entspricht das Cu-Salz den anderen Metallsalzen vollkommen und verhält sich nicht so wie von den genannten Autoren angegeben wurde.

Folgende Beispiele mögen dies zeigen: 1. Neutrale oder schwefelsaure Lösungen des Cu-Salzes geben, mit H_2S -Wasser versetzt, sofort schwarzes Sulfid. Versetzt man eine genügend konzentrierte — verwendet wurde eine bei Zimmer-Temperatur gesättigte — wäßrige Lösung des Cu-Salzes mit Ammoniak, so tritt an Stelle der sonst üblichen Blaufärbung hier Grünfärbung auf; die Blaufärbung wird von der gelben Säure überlagert. Aus dieser Lösung fällt H_2S -Wasser sofort Sulfid. Allerdings bleibt das Cu unter Umständen kolloid in Lösung unter Braunfärbung der Flüssigkeit, nämlich dann, wenn eine viel verdünntere Cu-Salz-Lösung als die oben angegebene verwendet wird, oder aber, wenn die Reagenzien in allzu großem Überschuß zugegeben werden. Unter solchen Bedingungen zeigen aber auch anorganische Cu-Salz-Lösungen, z. B. Kupfersulfat-Lösung mit gleicher Cu-Konzentration, dasselbe Verhalten.

2. Gibt man zu einer bei Zimmer-Temperatur gesättigten Lösung des Cu-Salzes der Diazo-säure wenige Tropfen starker Natronlauge, so scheidet sich Kupferhydroxyd ab. Bei Zugabe einiger weiterer Tropfen der Lauge löst sich das Hydroxyd unter Grünfärbung der Lösung.

3. Eine neutrale Lösung von Lackmus-Farbstoff wird durch die Cu-Salz-Lösung rotviolett gefärbt, und es ist auf Grund dieses Verhaltens von Bategay und Schmidt behauptet worden, daß diese Cu-Verbindung kein echtes Salz sei und die freie SO_3H -Gruppe enthalte¹⁸⁾. Das ist kein Beweis. Stellt man nämlich aus frisch umkrystallisiertem Kupfervitriol eine obiger Lösung entsprechend verdünnte Lösung her, so zeigt diese Lackmus gegenüber dasselbe Verhalten, nämlich schwache Rötung.

Ferro-Salz: Gewinnung nach der allgemeinen Methode unter Verwendung von Ferro-ammonium-sulfat-Lösung. Beim Zusammengießen der Lösungen erstarrt die Mischung sofort zu einem dicken Brei grünschwarz aussehender Krystalle, welche im durchfallenden Lichte des Mikroskops, entsprechend den anderen Salzen, sich als intensiv gelb gefärbte Krystallnadeln erwiesen. Bei Einsatz von 3 g Diazo-säure wurden 4.6 g Ferrosalz erhalten. Zur Analyse wurde es aus heißem Wasser umkrystallisiert und dann zunächst an der Luft getrocknet.

0.1741, 0.1467 g Sbst.: 0.0210, 0.0177 g Fe_2O_3 .

$C_{10}H_5O_4N_2S \cdot \frac{1}{2} Fe + 3 H_2O$. Ber. Fe 8.45. Gef. Fe 8.44, 8.44.

Das an der Luft getrocknete Produkt enthielt also auf 1 Atom Fe 6 Mol. Krystallwasser, die beim Trocknen über P_2O_5 bei 60° abgegeben wurden.

0.1997, 0.1743 g Sbst.: 0.0289, 0.0252 g FeO.

$C_{10}H_5O_4N_2S \cdot \frac{1}{2} Fe$. Ber. Fe 10.10. Gef. Fe 10.12, 10.11.

¹⁸⁾ Sie schreiben (loc. cit.): „Das Cu liegt maskiert vor. Ammoniak gibt eine gelbliche Lösung, und Lauge gibt keinen Niederschlag von Hydroxyd. Die Cu-Verbindung hat Säure-Natur und enthält folglich die freie SO_3H -Gruppe. Die Analyse spricht für die Formel $(C_{10}H_7O_5N_2S)_2Cu + 6 H_2O$ von komplexer Natur.“

Es wurde versucht, auch ein Ferrisalz herzustellen unter Verwendung einer starken FeCl_3 -Lösung. Das gelang aber nicht. Vielmehr trat die mehrmals beobachtete reduzierende Wirkung der Säure in Erscheinung, und es entstand das eben beschriebene Ferrosalz. Letzteres ist ein echtes Salz. In wäßriger Lösung liefert es mit NH_3 oder NaOH sofort Hydroxyd, das alsbald in braunes $\text{Fe}(\text{OH})_3$ übergeht. Neutrale Lösungen geben mit Schwefelammonium schwarzes Sulfid.

Mangano-Salz: Gewinnung unter Verwendung von Mangansulfat-Lösung. Zur Analyse wurde die Verbindung aus heißem Wasser umkrystallisiert, die goldgelben Nadeln wurden an der Luft getrocknet.

0.1320 g Subst.: 0.0158 g Mn_2O_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \frac{1}{2}\text{Mn} + 3\text{H}_2\text{O}$. Ber. Mn 8.32 Gef. Mn 8.62.

Uran-Salz: Gewinnung mittels Uranylacetat-Lösung. Beim Erkalten im Dunkeln schieden sich allmählich sehr kleine, intensiv gelb gefärbte Krystallnadelchen ab, welche zur Analyse an der Luft getrocknet wurden.

0.1956, 0.1800 g Subst.: 0.0665, 0.0610 g U_3O_8 .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{S} \cdot \frac{1}{2}\text{UO}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. U 28.99. Gef. U 28.84, 28.76.

Die Analysen-Resultate entsprechen denen beim Ba-Salz. Das an der Luft getrocknete Produkt enthält, wie dort, pro Metallatom 3 Mol. Krystallwasser. Das Uransalz ist in Wasser sehr schwer löslich, auch in der Wärme.

Von allgemeinem Interesse ist die Tatsache, daß die vorstehend beschriebenen Salze gegenüber der Diazo-säure Unterschiede im Farbenton aufweisen, wenn sie mit Azokomponenten gekuppelt werden. Auf dem von uns verwendeten Papier lieferte die freie Diazo-naphthol-sulfonsäure-1.2.4, mit Resorcin gekuppelt, einen roten Farbstoff. Auch das Ba-Salz, und insbesondere das Zn-Salz, gaben, wie eine Reihe anderer Metallsalze, dasselbe Rot. Geht man aber im periodischen System vom Zn aus in der Horizontalreihe nach rückwärts zum Cu, Ni, Co, Fe, Mn, so zeigte sich eine wachsende Verdunkelung im Farbenton bei der Kuppelung mit Resorcin. Das Cu-Salz liefert einen etwas satteren Ton, das Ni-Salz läßt schon deutlich die beginnende Verschiebung nach braun erkennen, noch mehr das Co-Salz. Das Fe(II)-Salz liefert rein braune und das Mn-Salz, das den tiefsten Ton ergibt, dunkelbraune Färbung.

Ausbleich-Prozesse.

a) Untersuchung an der Diazo-naphthol-sulfonsäure-1.2.4: Löst man die Säure in Wasser und setzt die gelbe Lösung dem direkten Sonnenlicht aus, so wird der Diazokörper unter N-Entwicklung allmählich zerstört. Dabei färbt sich die Flüssigkeit stark rotorange, was davon herrühren mag, daß während des Ausbleichens noch vorhandene Diazo-säure mit ihrem Ausbleichprodukte kuppelt. Um eine solche Farbstoffbildung zu vermeiden und die primären Ausbleichprodukte in der Lösung zu erhalten, wurde die Diazolösung vor dem Belichten mit HCl angesäuert. Wie eine Versuchsreihe gezeigt hat, verfährt man vorteilhaft so, daß man 0.5 g Diazo-säure in 200 ccm Wasser löst und dieser Mischung 3 ccm konz. HCl zugibt. Eine solche Mischung wird beim Ausbleichen zuletzt nahezu farblos, und die entweichende Stickstoffmenge entspricht quantitativ einer Molekel N auf ein Molekül der Diazo-säure, ja es konnte diese Reaktion dazu herangezogen werden, die Diazo-säure zu analysieren.

Die so erhaltene Ausbleichlösung wurde auf dem Wasserbade im CO_2 -Strom eingedampft. Bei vorsichtiger Arbeitsweise wurde ein einheitlicher, schwach gelb gefärbter Rückstand erhalten. Er reagierte stark sauer, war

spielend löslich in Wasser und löste sich auch gut in Alkohol, weniger gut in Äther.

0.3391, 0.2174 g Sbst. (bei 65° über Schwefelsäure getrocknet): 0.3283, 0.2107 g BaSO₄.

C₁₀H₆O₅S. Ber. S 13.35. Gef. S 13.30, 13.31.

Die Analyse weist also auf die vermutete Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-1.2.4 hin. Zur weiteren Charakterisierung derselben wurden nachfolgende Salze hergestellt:

Ca-Salz: Der Abdampfrückstand der Ausbleich-Lösung wurde in sehr wenig Wasser gelöst und zu dieser Lösung gesättigte CaCl₂-Lösung im Überschuß gegeben. Nach einigen Stunden hatte sich aus der Mischung in guter Ausbeute ein schwach gelb gefärbter Niederschlag von kurzen Krystallsäulen abgeschieden.

0.2196, 0.2246, 0.2122 g Sbst. (bei 110° getrocknet): 0.0573, 0.0584, 0.0552 g CaSO₄.

C₁₀H₇O₅S. 1/2 Ca. Ber. Ca 7.72. Gef. Ca 7.68, 7.66, 7.66.

K-Salz: 4 g der Diazo-naphthol-sulfonsäure wurden in 1 l Wasser gelöst und die Mischung nach Zugabe von 15 ccm konz. HCl dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Nachdem eine Probe der Flüssigkeit mit Ammoniak keine Rotfärbung mehr anzeigte, d. h. nachdem der Diazokörper vollkommen zerstört war, wurde zu der Ausbleichlösung 3 g Bromkalium, gelöst in Wasser, gegeben und auf dem Wasserbade im CO₂-Strome bis auf einen kleinen Rest eingedampft, bis sich aus der Lösung Krystalle auszuscheiden begannen. Nach Zusatz von wenig Wasser wurde nochmals kurz aufgekocht und rasch filtriert. Beim Erkalten schieden sich aus dem orange gefärbten Filtrat 1.5 g gelber Prismen ab.

0.3238, 0.2106 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.1012, 0.0653 g K₂SO₄.

C₁₀H₇O₅S.K. Ber. K 14.07. Gef. K 14.02, 13.91.

b) Untersuchung am *p*-Diazo-diphenylamin: Setzt man eine wäßrige Lösung des *p*-Diazo-diphenylamins dem Sonnenlichte aus, so tritt unter Stickstoff-Entwicklung und Abscheidung grüner bis schwarzer Produkte Zersetzung der Substanz ein. Der beobachtete Niederschlag entsteht dadurch, daß die entstandenen Ausbleich-Produkte in der neutralen Lösung mit noch vorhandener Diazoverbindung reagieren. Säuert man vor der Belichtung mit HCl an, so kommt man schließlich zu einer Säure-Konzentration, bei der diese sekundäre Reaktion nicht mehr vonstatten gehen kann; die Ausbleichlösung ist dann farblos und enthält die primär entstandenen Ausbleichprodukte. Dasselbe gilt für die Komplexsalze der Diazoverbindung, z. B. für das ZnCl₂-Doppelsalz, welches, da es beständiger ist als der freie Diazokörper, hier benutzt wurde.

10 g des ZnCl₂-Komplexsalzes wurden in 500 ccm Wasser gelöst, filtriert, die klare, tief orange gefärbte Lösung wurde nach Versetzen mit 750 ccm 36-proz. Salzsäure in einem großen Erlenmeyer-Kolben dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Nach 4 Stdn. war der Ausbleichprozeß beendet, denn die Lösung war jetzt vollkommen farblos und entwickelte am Lichte keinen Stickstoff mehr. Von Verunreinigungen, die in Spuren vorhanden waren, wurde abfiltriert und das Filtrat mit Wasser auf das doppelte Volumen gebracht. Die so entstandene milchige Flüssigkeit wurde 6-mal ausgeäthert und die Äther-Lösung nach dem Trocknen über CaCl₂ eingedampft. Es hinterblieb ein hellgrau gefärbter Rückstand in einer Ausbeute von 5.3 g. Die Substanz erwies sich nach Umkrystallisieren aus verd. Alkohol in allen ihren Eigenschaften als identisch mit dem von Pinner¹⁹⁾ beschriebenen *p*-Oxy-diphenylamin vom Schmp. 70°.

Stuttgart, im Januar 1931.

¹⁹⁾ B. 16, 2799 [1883], 17, 2431 [1884].